

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 avril 2005 (14.04.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/033190 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08K 5/00**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050470

(22) Date de dépôt international :
29 septembre 2004 (29.09.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0350648 3 octobre 2003 (03.10.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENE-
RALE D'OPTIQUE)** [FR/FR]; 147 rue de Paris,
F-94227 Charenton Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DROGER,**
Nicolas [FR/FR]; 1 rue de Toul, F-75012 Paris (FR).
HALARY Jean-Louis [FR/FR]; 14 Impasse du Bureau,
75011 PARIS (FR). **RICHARD Gilles** [FR/FR]; 44 rue
Victor Hugo, 94140 ALFORVILLE (FR). **RICKWOOD**
Martin [GB/US]; 303 Rabbit Run, CLARKS GREEN,
Pennsylvania 18411, Etats-Unis d'Amerique (US).

(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** etc.; 7 rue de
Madrid, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: THERMOSETTING MATERIAL BASED ON ANTIPLASTICIZED POLYTHIOURETHANE, AND OPHTHALMIC
LENS COMPRISING AN ANTIPLASTICIZED THERMOSETTING MATERIAL.

(54) Titre : MATERIAU THERMODUR A BASE DE POLYTHIOURETHANE ANTIPLASTIFIÉ ET LENTILLE OPHTAL-
MIQUE COMPRENANT UN MATERIAU THERMODUR ANTIPLASTIFIÉ

(57) Abstract: The invention relates to a thermosetting plastic material which is characterized in that it comprises a three-dimen-
sional matrix containing sulphur atoms and at least one antiplasticizer additive which is unreactive with said matrix.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau plastique thermodur, caractérisé en ce qu'il comprend une matrice tridimensionnelle
comportant des atomes de soufre et au moins un additif anti-plastifiant non réactif avec ladite matrice.



WO 2005/033190 A1

Matériau thermodur à base de polythiouréthane
antiplastifié et lentille ophtalmique comprenant
un matériau thermodur antiplastifié

5 La présente invention concerne d'une manière générale de nouveaux matériaux thermodurs comportant des atomes de S ayant une résistance aux chocs améliorée, et des articles d'optique, en particulier des lentilles ophtalmiques, réalisées avec des matériaux thermodurs, notamment comportant des atomes de S à résistance aux chocs améliorée.

10 La recherche de nouveaux matériaux à base de polymères pour produire les verres dits organiques est une préoccupation majeure dans le domaine ophtalmique.

Pour l'application dans le domaine ophtalmique, ces matériaux doivent bien sûr être transparents, mais également avoir un indice de
15 réfraction (n_D^{25}) élevé, afin de réduire l'épaisseur du verre, et aussi de très bonnes propriétés mécaniques, notamment en ce qui concerne la résistance aux chocs et à la rayure.

Des matériaux classiques d'indice de réfraction élevé utilisés en optique ophtalmique sont des matériaux plastiques thermodurs à base de
20 polythiouréthane. Ces matériaux permettent d'atteindre des indices de réfraction (n_D^{25}) égaux ou supérieurs à 1,67.

Toutefois, ces matériaux thermodurs à base de polythiouréthane présentent une faible résistance aux chocs, notamment par comparaison à un matériau tel que le polycarbonate ($n_D^{25} = 1,59$). Ces matériaux
25 thermodurs à base de polythiouréthane sont formés par polyaddition de polythiols avec des polyisocyanates. Leur fragilité provient de la forte densité de réticulation nécessaire à l'obtention de propriétés thermiques suffisantes à une application ophtalmique.

Ils sont par contre bien plus résistants aux solvants que le
30 polycarbonate, thermoplastique.

Il serait donc souhaitable d'améliorer les propriétés de résistance aux chocs de ces matériaux tout en conservant leurs propriétés intrinsèques.

D'une manière générale, diverses méthodes ont été mises au point et étudiées afin d'améliorer la résistance à la rupture et aux chocs des
35 matrices de polymère. Les solutions connues, à la fois pour les

thermoplastiques et les thermodurs, passent par la présence d'une deuxième phase, plus souple. Cette phase agit comme concentrateur de contraintes au sein du matériau, et permet la relaxation de l'état de contrainte triaxial (par cavitation ou développement de plasticité), réduit la vitesse de propagation de fissures (déviations de fissures, formation de fissures multiples) et facilite la déformation en cisaillement dans le réseau.

La séparation de phase peut être obtenue en cours de polymérisation, en combinant différents types de monomères ou de prépolymères induisant des segments souples et des segments rigides.

Lors de la construction du polymère, une organisation se crée du fait de la différence d'affinité entre les segments. Selon les monomères choisis, la ségrégation peut être plus ou moins importante.

Cette méthode est souvent appliquée à la formation de polymères segmentés linéaires (thermoplastiques) mais peut également être utilisée pour les polymères réticulés.

La réaction a généralement lieu en deux étapes. Dans un premier temps, un prépolymère souple aux chaînes longues est formé, puis des segments rigides sont incorporés, après éventuellement un ajustement de viscosité par ajout de monomères. Le paramètre déterminant l'évolution de la morphologie est la solubilité du deuxième réactif dans le prépolymère et son évolution au cours de la croissance des chaînes.

De nombreuses études ont été menées sur les polyuréthanes et hybrides polyuréthane/urée.

Des études menées sur les réseaux époxy ont pu mettre en évidence une augmentation de la résistance aux chocs en présence d'additifs antiplastifiants et amortissants. Des études récentes (Sauvant V ; Halary J.L ; J.Appl. Polym. Sci ; 82, 759 (2001) et Sauvant V ; Halary J.L ; Composite Sci et Tech ; 62, 481 (2002)) ont en effet montré que dans le cas de réseaux époxy, il est possible d'obtenir une séparation de phase tout en conservant le caractère antiplastifié du matériau. La morphologie du matériau est nanocomposite, des agrégats de molécules d'additifs sont dispersés au sein d'une matrice plastifiée par les molécules résiduelles.

Avec 15% en poids d'additifs antiplastifiants à effet amortissant, le module de conservation E' à 25°C a ainsi été multiplié par 1,3 et taux de restitution d'énergie G_{IC} par 5. De plus, la prise d'humidité a été abaissée.

On notera qu'avec un antiplastifiant non amortissant, le gain en module est le même, mais il y a très peu de gain en tenacité. En effet, la chute de la température de transition vitreuse permet au matériau antiplastifié d'être plus tenace que la matrice pure, mais sans atteindre la ténacité du matériau antiplastifié et amorti.

Le brevet US-4,348,497 décrit des compositions acryliques therm durcissables comprenant comme antiplastifiant un pentaérytritol tétrabenzate. L'antiplastifiant augmente la dureté et la résistance aux solvants.

Le matériau est utilisé pour réaliser des revêtements.

Le brevet US-5,512,376 décrit des compositions vinyl/SiH comprenant un antiplastifiant qui est incorporé dans la composition polymérisable avant polymérisation.

L'invention a donc pour objet de fournir des matériaux thermodurs comportant des atomes de S, préférentiellement comportant une matrice de polythiouréthane ou résultant de la polymérisation d'au moins un polyépissulfure, notamment un diépissulfure, et ayant une résistance aux chocs améliorée.

L'invention a encore pour objet de fournir une lentille ophtalmique comprenant une matrice therm dure optiquement transparente, en particulier comportant des atomes de S, préférentiellement une matrice de polythiouréthane ou résultant de la polymérisation d'au moins un polyépissulfure, notamment un diépissulfure, ayant une résistance aux chocs améliorée.

Selon l'invention, les buts ci-dessus sont atteints, en ajoutant à la matrice therm dure, notamment une matrice de polythiouréthane, au moins une molécule non réactive avec la matrice qui confère à celle-ci des propriétés d'antiplastification et de préférence également d'amortissement.

Définition

Antiplastification

L'introduction d'une petite molécule non réactive à un polymère entraîne la plastification du matériau, qui se caractérise par une chute de la température de transition vitreuse (Tg), ainsi que par une baisse du module de conservation par rapport au matériau pur. L'additif est alors appelé

plastifiant. L'antiplastification, mise en évidence par Jackson et Caldwell (Jackson W. J., Caldwell J.R, J.Appl. Polym. Sci, 11, 211 (1967), Jackson W.J., Caldwell J.R, J.Appl. Polym. Sci, 11, 227 (1967)) se traduit également par une baisse de la température de transition vitreuse, mais se
5 différencie de la plastification par une augmentation du module de conservation sur une plage de températures, généralement proche de la température ambiante. Dans ce cas, l'additif est appelé antiplastifiant.

Cette particularité provient de la forte atténuation d'une transition
10 secondaire importante, proche de la température ambiante. Or, la présence d'une transition secondaire implique une chute du module de conservation. L'atténuation de la transition entraîne la disparition de la chute de module dans cette zone de température. Ainsi, l'effet plastifiant de la molécule sur le module du matériau est masqué dans la zone de température concernée par l'atténuation de la transition secondaire : le matériau est antiplastifié.

15 Une bonne affinité entre l'additif et le polymère est nécessaire à l'antiplastification. Ceci est souvent atteint en utilisant un additif dont la structure chimique est proche de celle de la matrice.

L'origine moléculaire de ce phénomène n'a été expliqué que récemment. Il s'agit d'une immobilisation des mouvements responsables de
20 la transition secondaire par les molécules d'additifs, au niveau des points de propagation des mouvements.

Amortissement

L'amortissement traduit l'augmentation de la ténacité de la
25 résistance aux chocs dus à une séparation de phase au sein du matériau. L'obtention conjointe de l'antiplastification et de l'amortissement passe par la sélection d'un additif aux propriétés de solubilité particulières. Il doit être totalement miscible avec les monomères, mais non miscible avec le polymère formé.

30 La séparation de phase intervient pendant la polymérisation.

Par séparation de phase, on entend la présence d'au moins une nouvelle phase sous forme de domaines dont la taille maximale est inférieure ou égale à 10 micromètres et dont la teneur en additifs antiplastifiants est supérieure à celle du reste de la matrice polymère
35 tridimensionnelle.

Préférentiellement, la taille maximale de ces domaines est inférieure à 500 nm.

Mieux encore, ces domaines ont une taille maximale inférieure à 50 nm. Dans ce dernier cas, on considère, par définition, que l'on est en présence d'une nanoséparation de phase.

De façon optimale, la taille des domaines est inférieure ou égale à 20 nm.

Selon un premier aspect de l'invention, on fournit un matériau plastique thermodur comprenant une matrice tridimensionnelle comportant des atomes de S, de préférence une matrice de polythiouréthane ou de polyépysulfure, et au moins un additif antiplastifiant non réactif avec la matrice, et de préférence choisi de façon à provoquer une nanoséparation de phase au sein du matériau thermodur final.

Selon un second aspect de la présente invention, on fournit une lentille ophtalmique formée d'un matériau plastique thermodur, optiquement transparent, comprenant une matrice polymère tridimensionnelle dont le module de perte (E'') présente une transition vitreuse secondaire (β), notamment de polythiouréthane, et au moins un additif antiplastifiant, non réactif avec la matrice polymère et de préférence provoquant une nanoséparation de phase au sein du matériau plastique thermodur final.

Les matériaux thermodurs antiplastifiés selon l'invention ont de préférence un taux de restitution d'énergie G_{IC} supérieur à $0,15 \text{ kJ.m}^{-2}$ et mieux de 0,20 ou plus.

Les agents antiplastifiants selon l'invention ont un domaine de température d'antiplastification qui va généralement de 0 à 85°C .

Comme indiqué précédemment, les additifs antiplastifiants ont en général un paramètre de solubilité (δ_a) assez proche des monomères ayant servi à former la matrice pour y être miscible, mais de préférence suffisamment éloigné de celui de la matrice formée pour qu'une séparation de phase puisse se produire.

En général, le paramètre de solubilité δ satisfait la relation :

$$\delta_{mo} - \delta_a < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$

où δ_{mo} est le paramètre de solubilité des monomères ayant servi à réaliser la matrice, notamment des polyisocyanates et polythiols dans le cas d'une matrice polythiouréthane.

De préférence également, le paramètre de solubilité δ satisfait la relation :

$$\delta_{ma} - \delta_a > 4 \text{ MPa}^{1/2},$$

où δ_{ma} est le paramètre de solubilité de la matrice.

Généralement, l'additif antiplastifiant a un paramètre de solubilité satisfaisant la relation :

$$19 \leq \delta_a \leq 23.$$

La loi d'additivité utilisée pour le calcul des paramètres de solubilité δ ($\text{MPa}^{1/2}$) est la suivante :

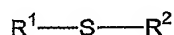
$$\delta = \left(\frac{-\sum_z {}^z\Delta U}{\sum_z {}^zV} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ avec } {}^z\Delta U : \text{Energie Molaire de Vaporisation et } {}^zV :$$

Volume Molaire

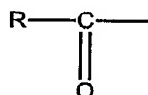
Il existe plusieurs classifications (Hoy, Fedors, Bondi, ...). Les tables de Fedors ont été choisies dans la mesure où les valeurs les plus fréquemment rencontrées dans le « Handbook of Solubility Parameters » (Barton A.F.M., Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton (1991)) proviennent de cet auteur.

Les additifs antiplastifiants convenant pour la présente invention peuvent être choisis parmi les sulfures de dialkyle, les sulfures de diaryle, les sulfures de dialkylaryle, les sulfures d'alkyle et d'aryle, les sulfures d'aryle et d'alkylaryle, les sulfures d'aryle et d'alkylsilane, les dérivés carbonyles, les S-arylthioalkylates, les bis-arylthioalkyles, les dérivés de thiourée, les dérivés d'uréthane, les dérivés de diuréthane et leurs mélanges.

Une première classe d'additifs antiplastifiants est constituée par les thioéthers de formule :

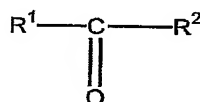


où R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en C_1-C_{12} , mieux en C_4-C_{10} et notamment un radical octyle ; un radical cyclo alkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyle ; un radical aryle tel que le radical phényle ; un radical arylalkyle tel que le radical benzyle ; un radical



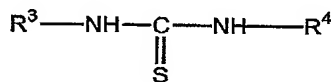
où R est un radical alkyle, de préférence en C_1-C_6 , tel que méthyle, éthyle, propyle ; un radical trialkylsilane, en particulier triméthylsilane.

Une seconde classe d'additifs antiplastifiants est constituée par les dérivés carbonyles de formule :



où R^1 et R^2 sont tels que définis précédemment.

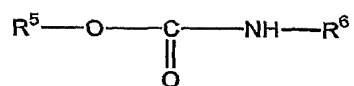
Une troisième classe est constituée par les thiourées de formule :



où R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence en C_1-C_{12} , mieux en C_4-C_{10} , un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons tel que le radical cyclohexyle ; un radical alkyle porteur d'un hétérocycle azoté et/ou oxygéné tel qu'un radical 4-morpholinoalkyle, en particulier un radical 4-morpholinoéthyle.

Une quatrième classe d'additifs antiplastifiants sont les uréthanes de formule :

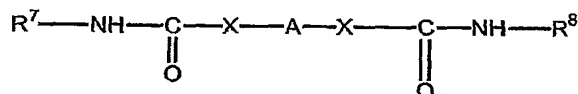
8



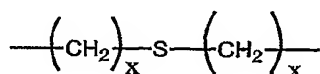
où R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyl ; un groupe cycloalkylalkyle tel qu'un groupe cyclohexylalkyle, notamment un groupe cyclohexylpropyl ; un groupe aryle tel que le groupe phényle ; un groupe arylalkyle notamment le groupe phénylpropyle.

Une cinquième classe d'additifs antiplastifiants est constituée par les diuréthanes.

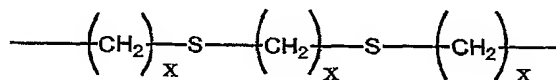
Un premier groupe de diuréthane sont ceux de formule :



dans laquelle A représente un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, de préférence en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, notamment un groupe octylène, un groupe :



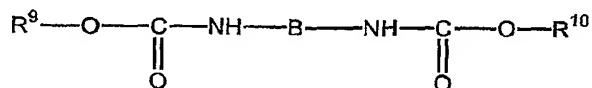
où :



20

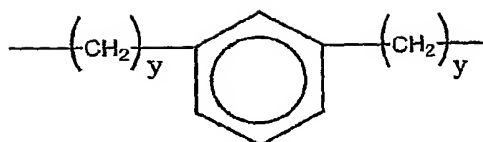
où x est un entier de 1 à 6, de préférence égal à 2 ; X représente -O- ou -S- ; et R^7 et R^8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe cyclohexyle, ou un groupe aryle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe phényle.

Un second groupe de diuréthanes sont les diuréthanes de formule :

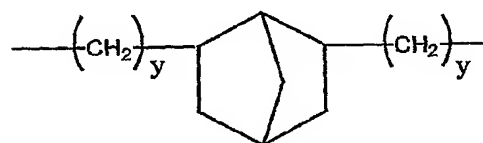


dans laquelle B représente un radical de formule :

9



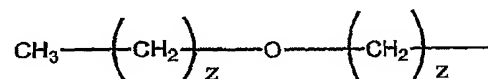
ou



5

où y est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 1, et R⁹ et R¹⁰ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical cycloalkyl- alkyle, notamment un radical cyclohexyl(C₁-C₆)alkyle tel qu'un radical cyclohexyléthyle ou cyclohexylpropyle ; un radical aryl(C₁-C₆)alkyle, notamment un radical phénylpropyle ; un radical cycloalkyl (ponté) (C₁-C₆)alkyle tel que le radical norbornylméthyle ; les radicaux éther-oxydes de formule :

15



où z est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2.

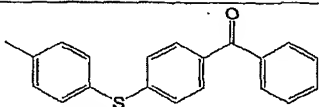
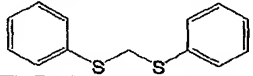
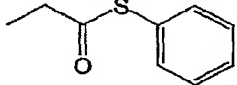
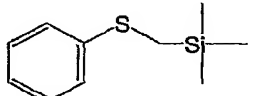
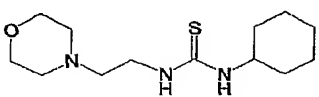
Parmi les additifs plastifiants préférés, on peut citer :

- additifs commerciaux,

20

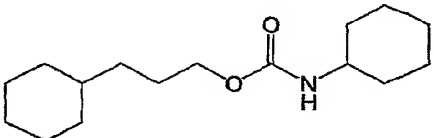
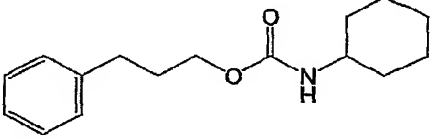
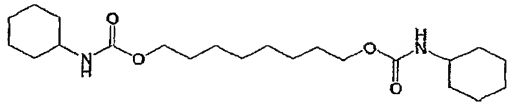
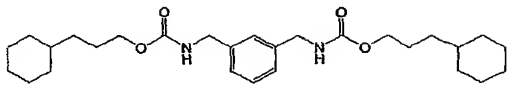
Abbré- viation	Nom	Formule	δ_a MPa ^{1/2}	n _{GD}
os	Sulfure de dioctyle		17,5	1,466
bps	Sulfure de benzyle et phényle		22,0	1,649
dbs	Sulfure de dibenzyle		21,7	1,632

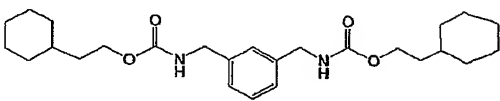
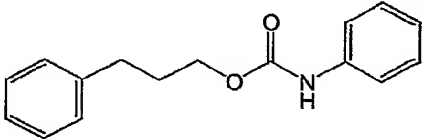
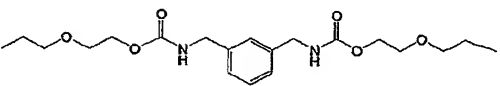
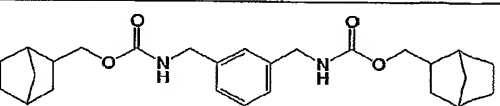
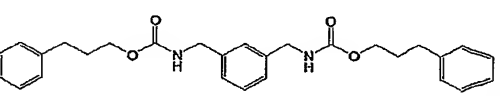
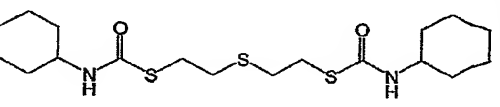
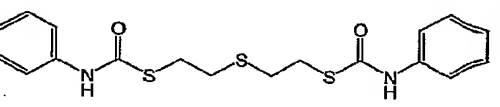
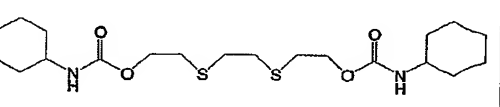
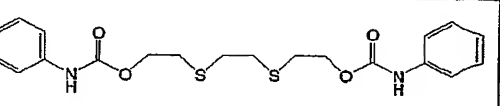
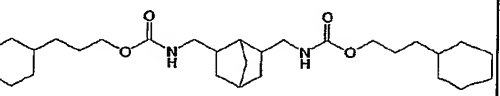
10

4ptbp	4-(p-tolylthio) benzophenone		23,8	1,728
bptm	bis(phénylthio)méthane		23,0	1,689
sptp	S-phénylthiopropionate		21,9	1,555
ptm-tms	Phénylthiométhyl triméthylsilane		18,5	1,539
ch-me-tu	1-cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)-2-thiourée		22,7	1.600

- additifs synthétisés,

5

Abbré- viation	Nom	Formule	δ_a MPa ^{1/2}	n_{GD}
chp-ch-u	cyclohexylpropyl- cyclohexyl-uréthane		19,7	1,509
pp-ch-u	phénylpropyl- cyclohexyl-uréthane		20,9	1,558
Ch-ch-odu	cyclohexyl- cyclohexyl-(octane diuréthane)		20,6	1,527
Chp-chp- xdu	cyclohexylpropyl- cyclohexylpropyl xylène diuréthane		21,1	1,566

che-che-xdu	cyclohexyléthyl- cyclohexyléthyl xylylène diuréthane		21,4	1,573
pp-p-u	phénylpropyl- phényl-uréthane		22,4	1,634
pe-pe-xdu	propoxyéthyl- propoxyéthyl xylylène diuréthane		21,5	1,556
nm-nm-xdu	norbornaneméthyl- norbornaneméthyl xylylène diuréthane		22,3	1,615
pp-pp-xdu	phenylpropyl- phenylpropyl- xylylènediuréthane		22,8	1,637
ch-ch- tdedSu	cyclohexyl- cyclohexyl- (thiodiéthane di-S- thiouréthane)		22,8	1,606
p-p-tdedSu	phényl-phényl- (thiodiéthane di-S- thiouréthane)		25,1	1,733
ch-ch-dtodu	cyclohexyl- cyclohexyl- (dithiaoctane diuréthane)		22,0	1,578
p-p-dtodu	phényl-phényl- (dithiaoctane diuréthane)		24,1	1,688
chp-chp-ndu	cyclohexylpropyl- cyclohexylpropyl diméthyl norbornane diuréthane		20,5	1,546

che-che-ndu	cyclohexyléthyl- cyclohexyléthyl diméthyl norbornane diuréthane		20,7	1,551
pe-pe-ndu	propoxyéthyl- propoxyéthyl diméthyl norbornane diuréthane		20,7	1,532
nm-nm-ndu	norbornaneméthyl- norbornaneméthyl diméthyl norbornane diuréthane		21,4	1,589
pp-pp-ndu	phénylpropyl- phénylpropyl- diméthyl norbornane diuréthane		22,0	1,610
ch-ch-tdedu	cyclohexyl- cyclohexyl- (thiodiéthane diuréthane)		21,8	1,563
p-p-tdedu	phényl-phényl- (thiodiéthane diuréthane)		24,2	1,689

Les paramètres de solubilité des additifs ont été calculés comme indiqué précédemment et l'indice de réfraction a été estimé selon la méthode de Blackstone et Dale (1858) : $n_{GD} = 1 + R_{GD} / V$.

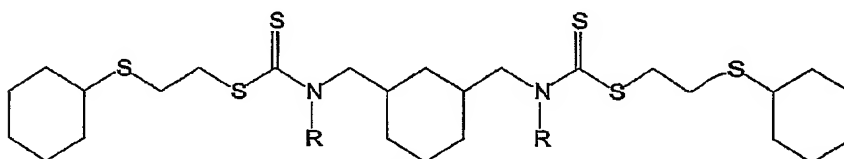
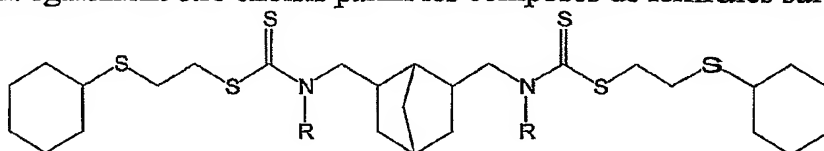
- 5 $R = \sum_i R_i$, R_i étant défini pour chaque groupe constitutif de la molécule (Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, Elsevier (1990) ; V désigne le volume molaire.

Les additifs synthétisés ont été synthétisés à partir de thiols ou d'alcools et d'isocyanates dans les proportions molaires requises.

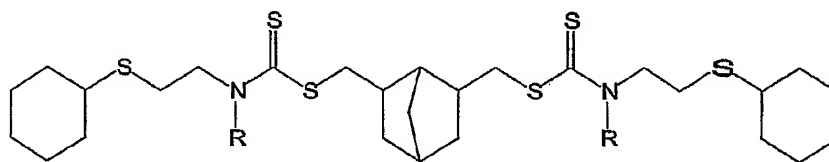
- 10 Quand cela est possible, la réaction est effectuée en masse à chaud.

Lorsque la température de fusion du composé final nécessite une trop grande température de chauffe pour rester à l'état liquide, on a préféré une voie en solvant avec une étape d'évaporation.

Les additifs antiplastifiants convenant pour la présente invention
5 peuvent également être choisis parmi les composés de formules suivantes :

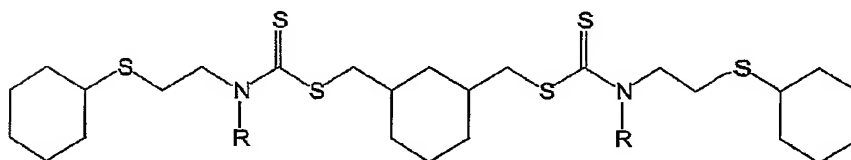


où R représente H, un groupe alkyle, en particulier, un groupe méthyle,
10 éthyle, n-propyle ou n-butyle, ou un groupe aryle, en particulier un groupe phényle, ou leurs isomères de formule :



15

ou



20 où R représente H, un groupe alkyle, en particulier, un groupe méthyle, éthyle, n-propyle ou n-butyle, ou un groupe aryle, en particulier un groupe phényle.

A titre d'exemple, la préparation du carbamate de [bicyclo[2.2.1]heptane-2,6 (et 2,5)-diylbis(méthylène)]bis[(2-éthandiyl)thio]cyclohexyl sulfure est décrite ci-dessous.

On ajoute goutte à goutte une solution de disulfure de carbone (25,04g ; 0,329 mol , 19,8 mL) et de chloroforme sec (120 mL) à une solution refroidie à -5°C de bicyclo[2.2.1]heptane-2,6 (et 2,5)-diméthanamine (23,10g ; 0,150 mol ; International Resources), de triéthylamine (30,26g ; 0,300 moles, 4,16 mL) et de chloroforme sec (240mL), sous azote. Le mélange est à nouveau refroidi à -5°C et l'on ajoute goutte à goutte une solution de [(2-bromoéthyl)thio]cyclohexane (67,16g ; 0,300 mole) dans du chloroforme sec (120 mL). Le mélange réactionnel résultant est ensuite réchauffé à température ambiante, puis maintenu sous agitation à température pendant 18 heures.

Le mélange réactionnel est ensuite concentré sous vide et le résidu est dissout dans de l'acétate d'éthyle, et lavé avec de l'acide chlorhydrique aqueux (1,0 M) puis par de l'eau. La phase éthyl acétate est séparée, séchée et soumise à évaporation pour former du carbamate de [bicyclo[2.2.1]heptane-2,6 (et 2,5)-diylbis(méthylène)]bis[(2-éthandiyl)thio]cyclohexyl sulfure sous forme d'huile visqueuse jaune pâle. (88,39g ; rendement 99,6%)

A titre d'exemple, la préparation du carbamate de [1,3-cyclohexanediybis(méthylène)]bis[(2-éthandiyl)thio]cyclohexyl sulfure est décrite ci-dessous.

On ajoute goutte à goutte une solution de disulfure de carbone (11,76g ; 0,155moles, 19,6 mL) et de chloroforme sec (120 mL) à une solution refroidie à -5°C de 1,3-bis(aminoéthyl)cyclohexane (10,03g ; 0,155 mol), de triéthylamine (14,23g ; 0,141 moles, 19,6 mL) et de chloroforme sec (120mL), sous azote. Le mélange réactionnel résultant est réchauffé à température ambiante pendant une heure puis maintenu sous agitation pendant 1 heure.

Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à (-5°C) et traité goutte à goutte avec une solution de sulfure de [(2-bromo éthyl)thio]cyclohexane (34,5g ; 0,155 moles) dans du chloroforme sec (60,0 mL). Le mélange réactionnel est ensuite réchauffé à température ambiante puis maintenu sous agitation pendant 18 heures.

Le mélange réactionnel est ensuite concentré sous vide et le résidu est dissout dans de l'acétate d'éthyle, et lavé avec de l'acide chlorhydrique aqueux (1,0 M) puis par de l'eau. La phase organique est séparée, séchée et soumise à évaporation pour conduire à du carbamate de [1,3-cyclohexanediylbis(méthylène)]bis[(2-éthandiyl)thio]cyclohexyl sulfure sous forme d'huile visqueuse jaune pâle. (35,32g ; rendement 86,8%)

A titre d'exemple, on va maintenant décrire la préparation de l'additif cyclohexylpropyl cyclohexypropyldiméthylnorbornane diuréthane (chp-chp-ndu).

10

- Composés

Nom	masse (g)	nombre de moles (mmol)
Cyclohexyl propanol (chp)	11,60	81,6
Diméthylnorbornyle diisocyanate (NDI)	8,40	40,7
Catalyseur (dibutyl dichlorure d'étain)	0,002	0.01% massique

Mode opératoire

On mélange le cyclohexylpropanol, le diméthylnorbornyldiisocyanate et le catalyseur. On chauffe à 70°C et on suit la disparition du pic caractéristique du diisocyanate en spectroscopie infrarouge (durée typique de 2 heures). On arrête le chauffage et on conditionne le produit sous atmosphère inerte (N₂ ou AR).

Généralement, l'agent antiplastifiant représente de 5 à 25% massique par rapport à la masse totale de la matrice polythiouréthane et mieux de 5 à 15% massique.

Comme indiqué précédemment, le matériau plastique thermodur selon l'invention comprend une matrice tridimensionnelle comprenant des atomes de soufre.

Préférentiellement, il s'agit d'une matrice de polythiouréthane.

Un autre matériau plastique thermosable préféré est un polymère obtenu par polymérisation d'une composition comprenant au moins un polyépisulfure, préférentiellement un diépisulfure.

La matrice tridimensionnelle de polythiouréthane est obtenue par polyaddition d'au moins un polyisocyanate, de préférence un diisocyanate, et d'au moins un polythiol, de préférence un tri ou tétrathiol.

Les polyisocyanates sont généralement les polyisocyanates aromatiques, les polyisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques et leurs mélanges.

De préférence, on utilisera des di ou triisocyanates et mieux des diisocyanates.

Parmi les polyisocyanates aromatiques, on peut citer le phénylène diisocyanate, l'éthylphénylène diisocyanate, l'isopropylphénylène diisocyanate, le diméthylphénylène diisocyanate, le diéthylphénylène diisocyanate, le diisopropylphénylène diisocyanate, le triméthylbenzyl triisocyanate, le xylylène diisocyanate (XDI), le benzyl triisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate et l'isophorone diisocyanate.

Parmi les polyisocyanates aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylène diisocyanate.

Parmi les polyisocyanates cycloaliphatiques, on peut citer le bis(isocyanate)méthyle cyclohexane, le dicyclohexyle méthane diisocyanate, le diméthyl norbornyle diisocyanate (NDI) et le norbornyle méthyle diisocyanate.

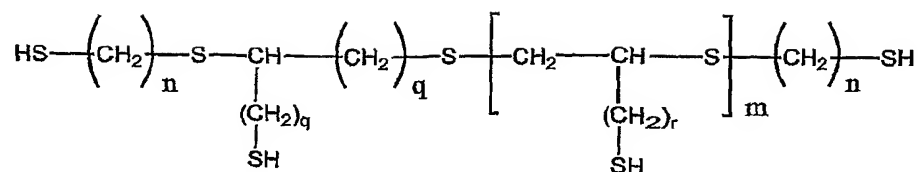
Bien évidemment, on peut utiliser des mélanges de ces diisocyanates. Le mélange de diisocyanates préféré est un mélange de xylylène diisocyanate (XDI) et de diméthyl norbornyle diisocyanate (NDI), en particulier un mélange 50/50 massique.

Les monomères polythiols peuvent être représentés par la formule :



où R' est un groupe organique de valence égale à n' ; et n' est un entier de 2 à 6, de préférence de 3 à 4.

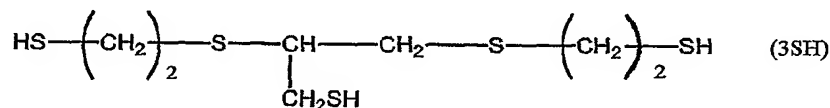
Une classe préférée de polythiols sont les polythiols de formule :



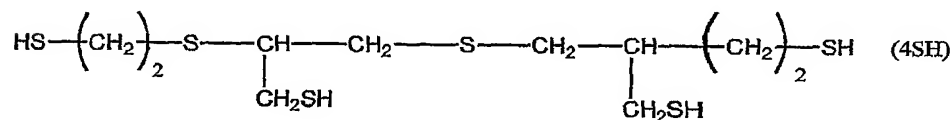
où n est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2, p, q et r sont des entiers de 1 à 4, de préférence égaux à 1, et m est un entier égal à 1 ou 2.

Parmi les monomères polythiols préférés, on peut citer les polythiols aliphatiques tels que le pentaérythritol tétrakis mercaptopropionate, le 1-(1'-mercaptoéthylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(2'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(3'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(4'-mercaptobutylethio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(5'-mercaptopentylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(6'-mercaptohexylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1,2-bis(4'-mercaptobutylthio)-3-mercaptopropane, le 1,2-bis(6'-mercaptohexyl)-3-mercaptopropane, le 1,2,3-tris(mercaptométhylthio)propane, le 1,2,3-tris(3'-mercaptopropylthio)propane, le 1,2,3-tris(2'-mercaptoéthylthio)propane, le 1,2,3-tris(4'-mercaptobutylthio)propane, le 1,2,3-tris(6'-mercaptohexylthio)propane, le 1,6-hexanethiol-1,2,3-propanetritiol et le 1,2-bis(2'-mercaptoéthylthio)-3-mercaptopropane.

Les polythiols préférés sont le 3-(2-sulfanyléthylthio)-2-(2-sulfanyléthylthio)propane-1-thiol de formule :



et le tétrathiol de formule :



Les matrices polythiouréthanes selon l'invention peuvent être également préparées à partir de prépolymères polythiouréthanes à groupes terminaux isocyanates et thiols.

Les prépolymères à groupes terminaux isocyanates préférés ont une
5 masse molaire moyenne en nombre de 1000 à 2000, de préférence de 1300 à 1700, et un rapport NCO/SO de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence 6 : 1 ou plus et typiquement de 8 : 1.

Les polythiouréthanes à groupes terminaux SO ont de préférence une
10 masse moléculaire moyenne en nombre de 200 à 300 et un rapport SO/NCO de 4 : 1 à 30 : 1, de préférence 6 : 1 ou plus et typiquement de 8 : 1.

On peut utiliser tout catalyseur classique pour catalyser la réaction de polyaddition des polyisocyanates et polythiols pour former les matrices polythiouréthanes selon l'invention. Parmi ces catalyseurs, on peut citer les amines tertiaires, telles que la triéthylamine, les composés
15 organométalliques tels que le dilaurate de diméthyléthain, le dilaurate de dibutylétain et le dichlorure de dibutylétain, les sels de métaux alcalins, métaux alcalino terreux, métaux de transition et les sels d'ammonium d'acides satisfaisant à la condition $0,5 \leq pK_a \leq 14$.

On peut également utiliser des co-catalyseurs ou promoteurs tels que
20 la N,N-diméthylcyclohexylamine et le 1,4-dioxa-bicyclo-[2, 2, 2]-octane pour accroître l'activité du catalyseur.

Parmi les sels de métaux alcalins, on peut citer en particulier KSCN éventuellement mélangé avec un composé électro-donneur, tel qu'un composé acétonitrile, amine, sulfone, sulfoxyde, triarylsulfoxyde, nitro,
25 éthylèneglycol éther, éther couronne et cryptate. Les composés électro-donneurs préférés sont les éthers couronnes et les cryptates.

Par ailleurs, la réaction de polyaddition pour la formation de la matrice de polythiouréthane est bien connue de l'homme du métier et s'effectue dans des conditions classiques.

30 La présente invention concerne également une lentille ophtalmique comprenant un matériau plastique thermodur, optiquement transparent, comprenant une matrice polymère tridimensionnelle dont le module de perte (E'') présente une transition vitreuse secondaire (β), et au moins un additif antiplastifiant, ayant également de préférence un effet amortissant.

De préférence, le matériau thermodur de la lentille présente une nanoséparation de phase, telle que définie précédemment.

Comme indiqué, la matrice peut être toute matrice polymère tridimensionnelle transparente dont le module de perte (E'') présente une
5 transition vitreuse secondaire (β).

Parmi les matrices polymères tridimensionnelles, on peut citer les matrices tridimensionnelles comportant des atomes de S et notamment les matrices polythiouréthanes décrites ci-dessus, et des matrices obtenues par polymérisation d'au moins un polyépisulfure, en particulier un diépisulfure.

10 Les additifs antiplastifiants peuvent être choisis parmi les additifs décrits précédemment en tenant compte des conditions mentionnées également précédemment et dans les quantités indiquées.

Bien évidemment, le choix de l'antiplastifiant dépendra de la nature de la matrice et doit être tel qu'il conduise à un matériau final transparent.

15 En général, les matériaux thermodurs des lentilles ophtalmiques selon l'invention sont des matériaux ayant un indice de réfraction (n_D^{25}) élevé, c'est-à-dire un indice d'au moins 1,54, mieux de 1,60 ou plus et de préférence de 1,65 ou plus.

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui
20 représentent, respectivement :

Figure 1 des graphes des modules de conservation E' et de perte E'' par analyse mécanique dynamique (DMA) d'une matrice polythiouréthane pure XDI/50NDI/4SH et d'une matrice polythiouréthane antiplastifiée selon l'invention ;

25 Figures 2 et 3 des graphes de l'évolution du module de conservation E' en fonction de la température pour une matrice polythiouréthane pure et de cette matrice antiplastifiée selon l'invention avec des taux croissants d'antiplastifiants pp-ch-u ;

Figure 4 : un graphe des temps de gel de la matrice XDI/00NDI/3SH
30 à 60°C, en fonction du taux de catalyseur ;

Figure 5 : un graphe des cycles standards et courts (départ 60°C) utilisés pour une réaction de polyaddition ; et

Figure 6 : un schéma montrant la géométrie de l'éprouvette de flexion 3 points utilisée dans les essais de fracture.

35 Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Nomenclature

Dans les exemples suivants, on a utilisé la nomenclature suivante pour désigner les matrices : toutes les matrices sont nommées à partir
 5 d'une matrice de base formée uniquement à partir de xylylène diisocyanate et de 3SH dans les proportions molaires 1eq de NCO pour 1eq de SH (massiques NCO 52%, SH 48%) et que l'on désigne par :

XDI/00NDI/3SH,

Les autres matrices sont désignées en indiquant la proportion
 10 massique de NDI qui remplace en partie le XDI et le remplacement du polythiol 3SH par le polythiol 4SH. Ainsi, la matrice dénommée XDI/50NDI/4SH est une matrice analogue à la matrice de base mais pour laquelle on a remplacé 50 pour cent massique de XDI par 50 pour cent massique de NDI et le polythiol 3SH est remplacé par le polythiol 4SH
 15 (moles de SH éq.).

La nomenclature utilisée pour désigner des composés avec l'additif antiplastifiant est la suivante :

Polymère + 1/N additif (X%) où polymère est l'abréviation désignant la matrice. Additif est l'abréviation désignant l'additif.

20 1/N est une fraction désignant le nombre de points de réticulation pour une molécule d'additif.

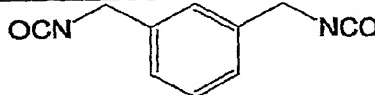
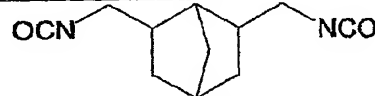
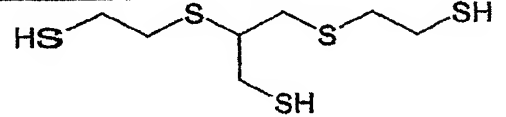
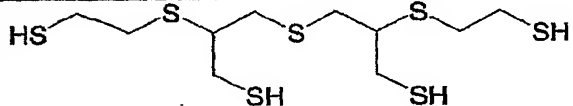
X désigne le pourcentage massique d'additifs.

Exemple : XDI/00NDI/3SH + 1/6dbs (6,17%) : la matrice est la matrice de base avec du XDI sans NDI et du 3SH à laquelle on a ajouté du
 25 sulfure de dibenzyle (dbs), à raison de 1 mole d'additif pour 6 points de réticulation, ce qui correspond à 6,17% massique.

Formulations

Les matrices des formulations contenant les différents additifs à différentes concentrations (jusqu'à 20% en masse) ont été préparées à
 30 partir des produits de départ suivants :

Nom du composé	Formule	δ_{mo} (MPa ^{1/2})
----------------	---------	--

Xylylène diisocyanate (XDI)		25,3
Diméthyl Norbornyl diisocyanate (NDI)		23,4
Trithiol (3SH)		22,7
Tétrathiol (4SH)		23,1

Les matrices polythiouréthanes utilisées sont :

Composé	δ_{ma} (MPa ^{1/2})
XDI/00NDI/3SH	26,9
XDI/50NDI/4SH	26,3

Mode opératoire général

- 5 Afin de dissoudre les additifs dans les monomères, un chauffage était souvent nécessaire (jusqu'à 120°C pour certains additifs). Mis à part le paramètre de solubilité, la température de fusion des additifs (ou leur température de transition vitreuse T_g , mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), après trempe) influe sur la solubilité des
- 10 additifs. La solubilité sera d'autant plus grande que δ_a et T_f (température de fusion de l'additif, mesurée par DSC) ou T_g sont faibles.

L'isocyanate s'avérant bien meilleur solvant que les thiols, et afin de pouvoir laisser le temps à l'additif de se dissoudre sans que la formulation prenne en masse,

- 15 les formulations ont suivi le mode opératoire suivant :
1. Mélange de l'additif et de l'isocyanate, chauffage si nécessaire.
 2. Ajout du thiol, mélange.

3. Optimisation de la température de solubilisation.
 4. Dégazage à chaud.
 5. Ajout du catalyseur et du démoulant interne, dégazage rapide.
 6. Remplissage et début de cycle de polymérisation.
- 5 Les premiers essais ont été effectués avec la matrice XDI/00NDI/3SH. Cependant, la température de transition vitreuse de la matrice pure est déjà relativement basse pour l'application ophtalmique. La présence d'additif entraînant une baisse de la température de transition vitreuse, l'utilisation de la matrice XDI/50NDI/4SH (dont la T_g est de 20°C
- 10 supérieure à XDI/00NDI/3SH) a par la suite été préférée.

Exemple détaillé de formulation

Formulation avec un additif : XDI/50NDI/4SH + 14% chp-chp-ndu

Nom	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)
xylylène diisocyanate (xdi)	4,03	21,4
diméthylnorbornyle diisocyanate (ndi)	4,03	19,6
tétrathiol (4sh)	7,94	20,5
démoulant interne (Zelec UN)	0,02	0,1% massique
catalyseur (dibutyl dichlorure d'étain)	0,02	0,1% massique
additif chp-chp-ndu	2,56	14% massique

- Ajouter l'additif au mélange d'isocyanate (XDI + NDI).
- 15 Chauffer à 60°C et agiter pour dissoudre l'additif.
Quand l'additif est dissout, laisser refroidir à température ambiante (T_{amb}).
Ajouter le thiol (4SH).
Mélanger à T_{amb} , puis dégazer sous vide pendant environ 45min pour éliminer les bulles.
- 20 Ajouter le démoulant et le catalyseur. Agiter.
Filtrer la formulation (filtre 1,2µm).
Dégazer sous vide pendant 10 minutes.
Chauffer la formulation à 60°C en agitant pendant 5minutes.
Remplir les moules préalablement préchauffés à 60°C.

23

Mettre les moules à l'étuve, démarrer le cycle : 2h de montée de 60°C à 120°C ; 2h de palier à 120°C ; 2h de descente de 120° à 50°C. Attente à 50°C.

Désassembler les moules.

- 5 Les formulations et résultats sont donnés dans les tableaux I, II et III ci-dessous :

TABLEAU I

Formulations dans la matrice XDI/50NDI/4SH

Additifs	δ (MPa ^{1/2})	n théorique	Taux (%)	Aspect	Importance de l'anisotropie	Détection d'une nouvelle phase en DMA	T _g (max tan δ) °C	E' 25°C MPa	E' 100°C MPa	G _{ic} (kJ.m ⁻²)	K _{ic} MPa.m ^{1/2}
Matrice pure	-	-	-	-	-	-	115	4380	1870	0,12	0,84
dbis	21,7	1,632	12	transparent, surface irrégulière	-	-	-	-	-	-	-
bpim	23,0	1,689	20	transparent, surface irrégulière	moyenne	-	78	3320	15	-	-
chp-ch-u	19,7	1,509	8	Diffuse un peu	moyenne	Non	103	4200	150	0,15	0,87
pp-ch-u	20,9	1,558	8	Transparent	moyenne	Non	98	4450	72	-	-
			10	Transparent	forte	Non	86	4440	45	0,14	0,73
pp-p-u	22,4	1,634	8	Transparent	moyenne	Non	96	4590	44	-	-
			10	Transparent	forte	Non	86	4600	21	0,15	0,72
chp-chp-xdu	21,1	1,566	10	Diffuse très peu	moyenne	Non	104	4330	170	-	-
			17	Très diffusant	forte	Oui	100	3630	58	0,24	0,86
che-che-xdu	21,4	1,573	16	Transparent	forte	Non	95	4100	29	-	-
pe-pe-xdu	21,5	1,556	5	Transparent	moyenne	Non	96	4490	45	-	-
			21	Transparent	moyenne	Non	70	4190	16	0,29	0,96
nm-nm-xdu	22,3	1,615	19	Transparent	moyenne	Non	96	4390	27	-	-
pp-pp-xdu	22,8	1,637	19	Transparent	moyenne	Non	88	4300	17	-	-
chp-chp-ndu	20,5	1,546	10	Diffuse très peu	moyenne	Non	105	4150	170	-	-
			14	Diffuse un peu	moyenne	Oui	104	3850	77	0,43	1,15
che-che-ndu	20,7	1,551	18	Opaque	moyenne	Oui, très net	104	3110	157	1,76	1,82
			17	Diffuse un peu	forte	Non	96	4000	22	-	-
pe-pe-ndu	20,7	1,532	23	Transparent, surface irrégulière	moyenne	Oui, très net	96	3530	25	-	-
			5	Transparent	forte	Non	98	4330	47	-	-
nm-nm-ndu	21,4	1,589	21	Transparent	moyenne	Non	78	4390	15	0,18	0,73
			10	Transparent	moyenne	Non	102	4190	92	-	-
pp-pp-ndu	22	1,610	19	Diffuse un peu	forte	Non	100	4190	36	0,15	0,71
ch-ch-tded	0,8	1,563	10	Transparent	forte	Non	88	4390	17	-	-
p-p-tded	24,2	1,689	10	transparent, un peu jaune	moyenne	Oui	102	4110	99	0,17	0,76
			10	transparent, un peu jaune	forte	Non	99	4620	55	-	-
ch-ch-tdedSu	22,8	1,606	16	Transparent, jaune	forte	Non	92	4700	23	-	-
p-p-tdedSu	25,1	1,733	6	très diffusant	faible	Non	104	4430	108	-	-
ch-ch-diodu	22,0	1,578	16	très diffusant	très faible	Non	108	4240	203	-	-
p-p-diodu	24,1	1,688	16	Diffuse un peu	moyenne	Non	92	4360	26	-	-
			16	Diffuse un peu	forte	Non	88	4270	14	-	-

- pas de mesure effectuée

TABLEAU II
Formulations dans la matrice XDI/00NDI/3SH

Additifs	δ (MPa ^{1/2})	n théorique	Taux (%)	Aspect	Importance de l'antiplastification	Détection d'une nouvelle phase en DMA	T _g (max tan δ) °C	E' 25°C MPa	E' 100°C MPa	G _c (kJ.m ⁻²)	K _{ic} MPa.m ^{1/2}
<i>matrice pure</i>	-	-	-	-	-	Non	94	4580	20	0,19	0,80
dbs	21,7	1,632	6	Transparent	Moyenne	Non	76	4610	17	0,21	0,84
			9	Surface irrégulière	Forté	Non	72	4450	17	-	-
			21	Opaque	-	Non	-	-	-	-	-
chp-ch-u	19,7	1,509	3	Transparent	très faible	Non	90	4550	19	0,15	0,73
pp-ch-u	20,9	1,558	6	Transparent	moyenne	Non	82	4100	15	-	-
			11	Transparent	moyenne	Non	74	4590	15	0,22	0,88
			19	Surface irrégulière	moyenne	Non	64	4000	12	-	-
pp-p-u	22,4	1,634	6	Transparent	forte	Non	82	4440	16	-	-
			11	Transparent	forte	Non	74	4840	16	0,24	0,89
pe-pe-xdu	21,5	1,556	5	Transparent	nulle	Non	84	4630	17	-	-
			20	Surface irrégulière	forte	Non	66	4020	7	-	-
nm-nm-xdu	22,3	1,615	9	Transparent	faible	Non	84	4600	15	-	-
chp-chp-ndu	20,5	1,546	5	Surface irrégulière	faible	Non	90	4370	17	-	-
pe-pe-ndu	20,7	1,532	5	Transparent	nulle	Non	88	4350	16	-	-
			20	Transparent	moyenne	Non	62	4490	12	-	-

Mise en évidence de l'antiplastification

Les échantillons préparés ont été analysés avec plusieurs moyens de mesures, afin de détecter l'antiplastification.

5 Caractérisation

Les mesures de viscoélasticité en DMA permettent de bien mettre en évidence l'antiplastification. En effet, l'atténuation de la transition β apparaît immédiatement sur le tracé de $E''=f(T)$.

10 La méthode retenue pour sélectionner les additifs semble être bien en accord avec les résultats obtenus. L'importance du phénomène n'est par contre pas la même pour tous les composés. A taux constant, les additifs ayant la plus grande influence sont ceux aux paramètres de solubilité les plus élevés. Cela peut s'expliquer par une plus grande affinité pour les chaînes de la matrice, et ainsi un meilleur blocage des points de
15 propagation des mouvements responsables de la transition β .

L'antiplastification ne se traduit donc pas forcément par une augmentation du module E' . En effet, lorsque l'effet antiplastifiant est faible, cela ne suffit pas à compenser la chute de module due à la présence de l'additif.

20 Les meilleurs systèmes augmentent le module E' de 0,6GPa au maximum, soit 15% d'augmentation par rapport au module de la matrice pure XDI/50NDI/4SH qui se situe autour de 4GPa comme le montre le tableau ci-après et la figure 1.

Additif	δ (MPa ^{1/2})	Taux	Plage de températures antiplastifiée	Augmentation de E' au max
p-p-tdedu	24.2	1/5 (15,9%)	0°C – 70°C	0,6GPa
mélange ch-ch-tdedu+ p-p-tdedu	23.0	1/9 (9,6%)	10°C – 80°C	0,6GPa
pp-p-u	21.9	1/4 (14,6%)	0°C – 55°C	0,4GPa
		1/8 (7,7%)	10°C – 70°C	0,3GPa
dbb	21.7	1/6 (8,6%)	10°C – 60°C	0,2GPa

25

Les autres additifs sont plus faiblement antiplastifiants, mais atténuent tous la transition β . Cela ne se traduit pas forcément par une

augmentation du module, mais beaucoup parviennent néanmoins à compenser la chute de module autour de 30°C.

Lorsque le taux d'incorporation augmente, deux phénomènes s'opposent.

- 5 D'une part, le module dans la zone non antiplastifiée ainsi que la température de transition vitreuse sont abaissés par la présence d'une plus grande quantité d'additif. D'autre part, l'effet antiplastifiant dans la zone de la transition β est plus important.

- 10 La baisse supplémentaire du module de conservation peut donc être compensée par l'action antiplastifiante. Cependant, lorsque le taux d'additif augmente trop, cela n'est plus possible.

- 15 L'analyse des données relatives à l'additif pp-ch-u le montre dans la matrice XDI/50NDI/4SH (figures 2 et 3). C'est aux taux d'incorporation de 8 et 10% que le module de conservation est le plus augmenté par rapport à la matrice pure dans une zone de températures comprises entre 20°C et 60°C. A 15%, l'antiplastification compense juste la chute de module autour de 30°C. A 21% d'additif, la chute de module est trop importante pour pouvoir être compensée par l'antiplastification.

Transition vitreuse

- 20 La température de transition vitreuse des mélanges est abaissée par rapport à la matrice pure. Cela est dû à la présence de l'additif, qui plastifie le polymère.

Obtention de l'amortissement : séparation de phase

- 25 L'antiplastification est acquise avec la plupart des additifs, et la séparation de phase en cours de polymérisation a été clairement mise en évidence pour les additifs les plus aptes à engendrer cette séparation de phase.

Mise en évidence

- 30 La présence d'une deuxième phase peut être détectée de différentes manières.

Lorsque l'échelle caractéristique de la seconde phase est plus grande que la taille critique dépendant de la différence d'indice entre la matrice et l'additif, le matériau est diffusant et peut être jusqu'à opaque.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) rend compte de cette séparation de phase par la présence d'un nouveau pic de transition vitreuse (μ) sur le tracé du module de perte E'' . La proximité des transitions α et β rend cependant difficile la mise en évidence d'un pic supplémentaire et
5 nécessite souvent l'utilisation de données multifréquences.

En effet, les transitions vitreuses (α et μ) sont moins sensibles à la fréquence que les transitions secondaires (β). Ainsi, si la nouvelle transition vitreuse (μ) est superposée à la transition β à une fréquence f , des mesures à $10 \times f$ et à $f/10$ permettent de les différencier. Dans le cas du
10 système contenant 14% de chp-chp-ndu, il apparaît plus utile d'effectuer une mesure à haute fréquence.

D'autres méthodes de mesures, plus difficiles à mettre en œuvre, pourraient permettre de mieux caractériser la séparation de phase :

- La RMN du solide donne accès aux mobilités moléculaires. La présence
15 de deux phases donne lieu à deux distributions de temps de relaxation.
- La microscopie à force atomique (AFM) peut, dans certains cas, permettre de discerner une séparation de phase. La différence de module entre les éventuelles phases est néanmoins très faible.
- La microscopie électronique en transmission (MET) est la technique
20 particulièrement recommandée qui permet de discerner les séparations de phase, qu'elles soient macroscopiques ou nanoscopiques, et ce grâce à un marquage à l'oxyde de ruthénium.

Outre les paramètres de solubilité des additifs, on peut jouer sur d'autres paramètres pour favoriser l'apparition de la séparation de
25 phase.

Influence de la cinétique de formation du réseau

Afin d'éviter une démixtion de l'additif (apparition de domaines de tailles de l'ordre du mm ou plus, visibles à l'œil nu, avec répartition hétérogène et rendant le matériau friable), les conditions de polymérisation
30 peuvent être modifiées et la cinétique de formation du réseau accélérée.

Cinétique de polymérisation

Dans un premier temps, seuls les paramètres affectant la cinétique ont été modifiés, sans changer la structure des monomères.

Taux de catalyseur – Température

Des mesures de temps de gel ont été effectuées sur la matrice XDI/00NDI/3SH, à 60°C et avec différents taux de catalyseur. Le dispositif utilisé ('gel-timer') mesure le temps nécessaire au blocage du mouvement oscillatoire d'un poinçon dans la formulation.

Un suivi en spectroscopie infrarouge (IR) indique un point de gel autour de 60% de conversion, cohérent avec la valeur théorique donnée par la loi de Flory-Stockmayers :

$$p_c = \frac{1}{\sqrt{f-1}} \text{ où } p_c \text{ est l'avancement au point de gel et } f \text{ la fonctionnalité du}$$

composé multifonctionnel.

Les valeurs théoriques sont $p_c=71\%$ pour XDI/00NDI/3SH ($f=3$) et $p_c=58\%$ pour XDI/50NDI/4SH ($f=4$).

Le temps de gel suit une loi de puissance inverse en fonction du taux de catalyseur (figure 4). Ainsi, en utilisant 0,10% de catalyseur au lieu de 0.01%, le temps de gel a été divisé par 15.

D'autre part, la température du milieu a un effet important sur la prise en gel : à 120°C et sans catalyseur, la formulation prend en gel en 2h30 contre plus de 24h à 60°C (Voir tableau ci-dessous).

Température	Taux de catalyseur (%)	Temps de gel
120°C	0	2h30
60°C	0	>24h
	0,01	2h30
	0,02	1h15
	0,05	0h30
	0,10	0h10

20

Temps de gel en fonction
du taux de catalyseur, à 60°C, matrice XDI/00NDI/2SH

Cycle de polymérisation

L'influence de la température sur la réaction de polymérisation peut être mise à profit en jouant sur la durée du cycle thermique. Plutôt qu'un long cycle de polymérisation (près de 20h pour parvenir à 120°C), on

25

préfère atteindre le point de gel plus rapidement par un cycle court, avec une rampe de 2h pour atteindre 120°C, partant de la température de miscibilité de l'additif dans les monomères (exemple de départ de 60°C sur la figure 5).

5 Utilisation de prépolymères

Afin d'accélérer la prise en gel, des prépolymères ont été synthétisés.

Les proportions sont les suivantes :

- Prépolymère à groupes terminaux isocyanate (NCO) : 1 fonction thiol (SH) pour 8 fonctions isocyanate (NCO).
- Prépolymère à groupes terminaux thiol (SH) : 1 fonction isocyanate (NCO) pour 8 fonctions thiol (SH).

La mise au point des prépolymères NCO nécessite des précautions particulières afin d'assurer la reproductibilité des résultats, notamment pour éviter d'éventuelles réaction de condensation des isocyanates en isocyanurates qui auraient pour conséquence d'ajouter des points de réticulation au système.

Une étude en chromatographie par perméation de gel (GPC) sur deux lots montre d'ailleurs un écart dans les distributions de masses du prépolymère NCO. Les masses indiquées dans le tableau ne prennent pas en compte les isocyanates libres résiduels, qui ont un volume d'élution trop proche du volume résiduel.

Le prépolymère SH nécessite moins de précautions, ce qui est confirmé par une bonne reproductibilité entre les deux lots analysés par GPC.

Echantillon	M_n	M_w	$I = \frac{M_w}{M_n}$
Prépolymère NCO, lot 1	1633	9360	5,7
Prépolymère NCO, lot 2	1435	3781	2,6
Prépolymère SH, lot 1	250	1099	4,4
Prépolymère SH, lot 2	262	1046	4,0

Résultats de GPC, masses en équivalent polystyrène,
pour 2 lots de prépolymères XDI/50NDI/4SH,

(M_n : Masse molaire moyenne en nombre ; M_w : masse molaire moyenne en poids ; I : indice de polydispersité).

Des mesures de temps de gel indiquent que dans des conditions de réaction similaire (catalyseur, température), l'utilisation de prépolymères diminue le temps de gel d'un facteur deux, ce qui se révèle déjà intéressant pour l'accélération de la construction de la matrice.

En plus de l'utilisation des prépolymères, un autre système catalytique peut servir d'initiateur. Il est basé sur un complexe de l'isothiocyanate de potassium (KSCN) par un éther couronne. Dans ce cas, le temps de gel pour un mélange effectué à température ambiante est inférieur à 5min avec une forte exothermie (supérieure de 120°C).

Préparation des prépolymères XDI/50NDI/4SH

Prépolymère isocyanate

Chacun des monomères isocyanates (XDI, NDI) est fractionné en deux parties respectivement XDI-1 et XDI-2, et NDI-1 et NDI-2. Chacune des fractions est ensuite mélangée selon le mode opératoire ci-dessous.

Nom	Masse (g)	nombre de moles (mol)
XDI – 1	62,60	0,333
NDI – 1	62,60	0,304
4SH	27,43	0,071
XDI – 2	48,69	0,259
NDI – 2	48,69	0,236

Mélanger le thiol (4SH) au mélange d'isocyanate – 1 (XDI – 1 + NDI – 1).
 Chauffer à 118°C et agiter pendant 2h.
 Ajouter le mélange d'isocyanates – 2 (XDI – 2 + NDI – 2).
 Refroidir à Température ambiante.
 Conserver sous atmosphère inerte (N_2 , Ar).

Prépolymère thiol

Nom	Masse (g)	Nombre de moles (mol)
4SH – 1	166,40	0,429
XDI	14,07	0,075

NDI	14,07	0,068
4SH - 2	55,47	0,143

Le monomère thiol est fractionné en deux parties, chacune des masses différentes et identifiées 4SH-1 et 4SH-2.

Mélanger 4SH - 1 et les isocyanates (XDI+NDI).

Chauffer à 93°C et agiter pendant 4h.

- 5 Vérifier la disparition du pic NCO en spectroscopie IR.
Ajouter 4SH - 2 et refroidir à température ambiante.

Résultats

Grâce à l'accélération de la réaction de polymérisation, le point de gel est atteint plus rapidement. Il est ainsi possible d'éviter une démixtion avant le point de gel, et des matériaux plastiques thermodurs antiplastifiés 10 comportant une séparation de phase ont pu être obtenus.

Par exemple, dans la matrice XDI/50NDI/4SH :

- chp-ch-u à un taux de 8% : démixe avec le cycle thermique long, est à peine diffusant par contrôle visuel avec le cycle court, indiquant une 15 séparation de phase.
- ch-ch-tdedu à 10% : démixe avec 0.02% de catalyseur, est transparent avec 0.07%.
- chp-chp-ndu à 18% : est totalement opaque de façon homogène lorsque la formulation est effectuée avec les monomères, est très diffusant mais 20 non opaque avec les prépolymères.

Analyse mécanique dynamique

Un nouveau pic n'a pas pu être mis en évidence pour tous les systèmes diffusants. Tous les échantillons n'ont cependant pas été mesurés à plusieurs fréquences pour décorréler d'éventuels pics superposés.

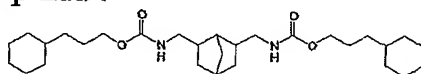
(Matrice XDI/50NDI/4SH)

Additif	Taux à partir duquel le matériau est diffusant dans les conditions cinétiques les plus lentes	Signature DMA de la nouvelle transition
ch-ch-tdedu	10%	OUI
chp-chp-ndu	14%	OUI
chp-chp-xdu	10%	OUI
che-che-ndu	23%	OUI
che-che-xdu	16%	NON
nm-nm-ndu	19%	NON
Mélange ch-ch-tdedu + p-p-tdedu	10%	NON
p-p-tdedSu	6%	NON
ch-ch-tdedSu	6%	NON
p-p-dtodu	16%	NON
ch-ch-dtodu	16%	NON
chp-ch-u	8%	NON

Lorsqu'il y a séparation de phase, l'effet antiplastifiant est plus faible et ne permet pas d'augmenter le module E' par rapport à la matrice pure. Cela est certainement dû à la plus faible interaction entre l'additif et la matrice, nécessaire à la séparation de phase.

En ce qui concerne l'additif chp-chp-ndu, la séparation de phase visible en DMA et donnant lieu à des lentilles diffusantes a également été caractérisée en microscopie électronique en transmission, avec des inclusions de 75nm.

L'additif chp-chp-ndu :



s'avère être particulièrement intéressant.

Il donne lieu à une séparation de phase visible en DMA avec des lentilles à peine diffusantes. L'utilisation du prépolymère et de son système

catalytique peut se révéler intéressante pour parvenir à des matériaux transparents.

- l'additif ch-ch-tdedu est également intéressant, car transparent avec une nanoséparation de phase mise en évidence par microscopie électronique en transmission (taille caractéristique des phases inférieure à 20 nm). Des mesures de ténacité ont été refaites à plusieurs taux d'incorporation et ont été regroupées dans le tableau de la section « mesures de ténacité ».

Ténacité

- La ténacité de certaines formulations a été évaluée par fracture en flexion trois points dans des échantillons entaillés.

Mesures de ténacité

Critères de la mécanique de la fracture en élasticité linéaire

- La mécanique de la fracture en élasticité linéaire s'applique aux matériaux obéissant à la loi de Hooke (proportionnalité entre contrainte appliquée et déformation) lors d'une sollicitation de l'éprouvette entaillée (mode I, ouverture de la fissure en tension, dans notre étude). Dans ce cadre, la mesure de deux grandeurs interdépendantes permet de caractériser la mécanique de la rupture :

- G_{Ic} : énergie de rupture (énergie nécessaire pour initier la propagation de la fissure)
- K_{Ic} : ténacité à rupture (résistance du matériau à l'initiation de fissure)

avec $G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E}$ en contrainte plane, et $G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2 \cdot (1 - \nu^2)}{E}$ en déformation plane

Protocole expérimental

- Les essais de fracture ont été réalisés en flexion 3 points sur un appareil Instron 4301 (mesures à 20°C – salle climatisée).

Les éprouvettes destinées aux essais de fracture sont représentées à la figure 6, ont été découpées, à partir de palets de 6 mm d'épaisseur, aux dimensions préconisées par Williams dans son protocole¹. Dans un premier

¹ Williams J.G., EGF Task Group on Polymers and Composites, A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) standard for determining K_{Ic} and G_{Ic} for plastics (1989)

temps, les éprouvettes ont été pré-entaillées à l'aide d'une fraise d'épaisseur 0,5 mm, puis recuits à 120°C pendant 2 h. Enfin, une entaille aiguë a été réalisée à la lame de rasoir en fond de pré-entaille, grâce à un système de guillotine.

- 5 Les critères relatifs à la géométrie des éprouvettes et à l'entaillage doivent être respectés strictement, afin de tester l'échantillon dans des conditions de fragilité maximum et de pouvoir appliquer les formules donnant accès à K_{Ic} et G_{Ic} .

Dans notre cas, $B=6$ mm, $W=12$ mm.

- 10 Calcul des grandeurs de rupture

K_{Ic} est déterminé expérimentalement à partir de la formule suivante :

$$K_{Ic} = f(\alpha) \times \frac{P_{\max}}{BW^{1/2}}$$

où B et W sont respectivement l'épaisseur et la hauteur de l'échantillon.

- 15 a est la profondeur de l'entaille (entaille + pré-entaille).

P_{\max} est la force maximale enregistrée durant l'essai de rupture.

$$\alpha = \frac{a}{W}$$

f est un facteur géométrique égal pour un échantillon de cette géométrie à :

20
$$f(\alpha) = 6 \alpha^{1/2} \frac{1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1 - 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}}$$

G_{Ic} est déterminé expérimentalement par :

$$G_{Ic} = \frac{U_i}{B W \Phi(\alpha)}$$

où U_i est l'aire sous la courbe force-déplacement jusqu'à P_{\max} .

- 25 Φ est un facteur géométrique :

$$\Phi(\alpha) = \frac{\Theta + 18,64}{\frac{d\Theta}{d\alpha}}$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta(\alpha) = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5) \\ \frac{d\Theta}{d\alpha}(\alpha) = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (-33,717 + 159,232\alpha - 338,856\alpha^2 + 339,26\alpha^3 - 128,36\alpha^4) + \\ \frac{32\alpha}{(1-\alpha)^3} (8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5) \end{array} \right.$$

Résultats de mesure

Ces résultats regroupent les résultats figurant dans le tableau I
 5 XDI/50NDI/4SH, sauf ceux comportant un astérisque.

Echantillon	T _g (max tan δ) °C	Transition μ révélée en DMA	Matériau diffusant	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	G _{IC} (kJ.m ⁻²)
Matrice XDI/50NDI/4SH pure	100	-	-	0,64	0,12
1/17 chp-ch-u (4%)*	82	non	Non	0,67	0,15
1/8 chp-ch-u (8%)	106	non	Oui	0,67	0,15
1/5 nm-nm-ndu (20%)	100	non	Oui	0,71	0,15
1/6 pp-ch-u (10%)	86	non	Non	0,73	0,14
1/2.5 pp-ch-u (21%)*	-	non	Non	0,72	0,18
1/4 pe-pe-ndu (21%)	78	non	Non	0,73	0,18
1/9 ch-ch-tdedu (10%)	102	oui	Non	0,76	0,17
1/4 pe-pe-xdu (21%)	70	non	Non	0,96	0,29
1/6 chp-chp-xdu (17%)	100	oui	Oui	0,86	0,24
1/8 chp-chp-ndu (14%)	104	oui	Oui	1,15	0,43
1/6 chp-chp-ndu (18%)	104	oui	Opaque	1,82	1,76
1/9 ch-ch-tdedu (10%)	102	oui	non	0,85	0,23
1/6 ch-ch-tdedu (14%)*	97	non	non	0,90	0,20
1/4 ch-ch-tdedu (20%)*	92	non	non	0,90	0,21

Les résultats mettent en évidence l'efficacité des additifs, en particulier de
 l'additif chp-chp-ndu, dans le renforcement du matériau. En particulier, ils
 10 montrent une augmentation du taux de restitution d'énergie G_{IC} par rapport
 à la matrice pure.

En ce qui concerne l'additif ch-ch-tdedu, à 10%, la transition μ se manifeste par un épaulement de la transition principale alpha. La transition μ n'est pas visible pour les taux d'incorporation élevées car les transitions alpha et bêta sont trop proches

- 5 Les matériaux contenant chp-chp-ndu, les plus prometteurs malgré la diffusion, ont ensuite été testés au choc.

Résistance au choc

On mesure l'énergie de rupture des lentilles conformément à la norme FDA de résistance aux chocs de verres ophtalmiques. Cet essai
10 consiste à laisser tomber une bille de 16 g d'une hauteur de 127 cm au centre de la face convexe de la lentille, représentant une énergie de 200 mJ. Pour mesurer l'énergie de rupture des lentilles ophtalmiques, on fait tomber des billes d'énergie croissante au centre des lentilles jusqu'à étoilement ou cassure de celle-ci. On calcule ensuite l'énergie de rupture de la lentille.

- 15 Forme de l'échantillon : lentille concave, dioptrie -2, épaisseur centre : 1,55 mm.

Deux matériaux ont été testés :

- matrice pure XDI/50NDI/4SH
 - matrice chargée avec 14% de chp-chp-ndu
- 20 La corrélation est bonne entre les résultats de ténacité et la résistance au choc, malgré une grande dispersion des résultats pour le matériau avec additif. La résistance au choc est donc accrue par la présence de l'additif.

Echantillon	Energie de rupture	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	G_{Ic} (kJ.m ⁻²)
Matrice XDI/50NDI/4SH	2400mJ	0,64	0,12
XDI/50NDI/4SH + 14% chp-chp-ndu	4300mJ (très dispersé)	1,15	0,43

REVENDICATIONS

1. Matériau plastique thermodur, caractérisé en ce qu'il comprend une matrice tridimensionnelle comportant des atomes de S et au moins un additif antiplastifiant non réactif avec ladite matrice.

2. Matériau plastique thermodur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice tridimensionnelle est une matrice de polythiouréthane ou de polyépisulfure.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'antiplastification a lieu dans la gamme de température de 0 à 85°C.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif antiplastifiant a un paramètre de solubilité δ_a satisfaisant la relation :

$$\delta_{mo} - \delta_a < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$

où δ_{mo} est le paramètre de solubilité des monomères polyisocyanates et polythiols utilisés pour former la matrice polythiouréthane.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le paramètre de solubilité δ_a

de l'additif antiplastifiant satisfait la relation :

$$\delta_{ma} - \delta_a > 4 \text{ MPa}^{1/2}$$

où δ_{ma} est le paramètre de solubilité de la matrice.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le paramètre de solubilité de l'additif plastifiant satisfait la relation :

$$19 \leq \delta_a \leq 23.$$

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif antiplastifiant est choisi parmi les sulfures de dialkyle, les sulfures de diaryle, les sulfures de dialkyl aryle, les sulfures d'alkyle et d'aryle, les sulfures d'aryle et d'alkyl aryle, les sulfures d'aryle et d'alkylsilane, les dérivés carbonyles, les S-arylthioalkylates, les bis-

arylthioalkyles, les dérivés de thiourée, les dérivés d'uréthane, les dérivés de diuréthane et leurs mélanges.

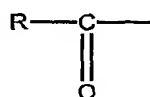
8. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les sulfures répondent à la formule :

5



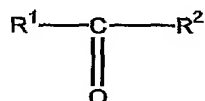
où R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en C_1-C_{12} ,
10 mieux en C_4-C_{10} et notamment un radical octyle ; un radical cyclo alkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyle ; un radical aryle tel que le radical phényle ; un radical arylalkyle tel que le radical benzyle ; un radical

15



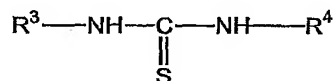
où R est un radical alkyle, de préférence en C_1-C_6 , tel que méthyle, éthyle, propyle ; un radical trialkylsilane, en particulier triméthylsilane.

9. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les
20 dérivés carbonyles répondent à la formule :



où R^1 et R^2 sont tels que définis à la revendication 7.

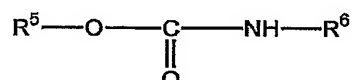
25 10. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de thiourée répondent à la formule :



30 où R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, de préférence en C_1-C_{12} , mieux en C_4-C_{10} ,

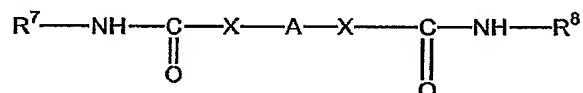
un radical cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons tel que le radical cyclohexyle ; un radical alkyle porteur d'un hétérocycle azoté et/ou oxygéné tel qu'un radical 4-morpholinoalkyle, en particulier un radical 4-morpholinoéthyle.

- 5 11. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés d'uréthane répondent à la formule :

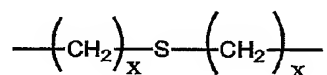


- 10 où R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, tel que le radical cyclohexyl ; un groupe cycloalkylalkyle tel qu'un groupe cyclohexylalkyle, notamment un groupe cyclohexylpropyl ; un groupe aryle tel que le groupe phényle ; un groupe arylalkyle notamment le groupe
15 phénylpropyle.

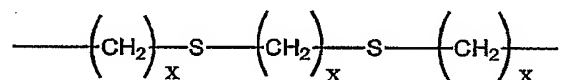
12. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de thiouréthane répondent à la formule :



- 20 dans laquelle A représente un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, de préférence en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, notamment un groupe octylène, un groupe :



où :



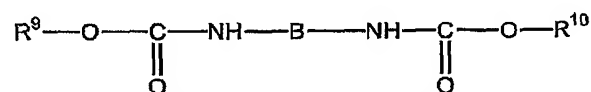
25

où x est un entier de 1 à 6, de préférence égal à 2 ; X représente -O- ou -S- ; et R^7 et R^8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe cycloalkyle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe

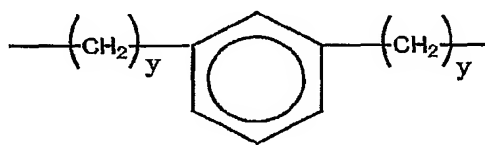
cyclohexyle, ou un groupe aryle, de préférence à 6 chaînons, notamment un groupe phényle.

13. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dérivés de diuréthane répondent à la formule :

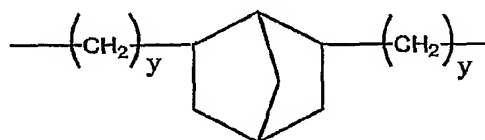
5



dans laquelle B représente un radical de formule :

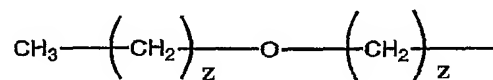


10 ou



où y est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 1, et R⁹ et R¹⁰ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical cycloalkyl-alkyle, notamment un radical cyclohexyl(C₁-C₆)alkyle tel qu'un radical cyclohexyléthyle ou cyclohexylpropyle ; un radical aryl(C₁-C₆)alkyle, notamment un radical phénylpropyle ; un radical cycloalkyl (ponté) (C₁-C₆)alkyle tel que le radical norbornylméthyle ; les radicaux éther-oxydes de formule :

20



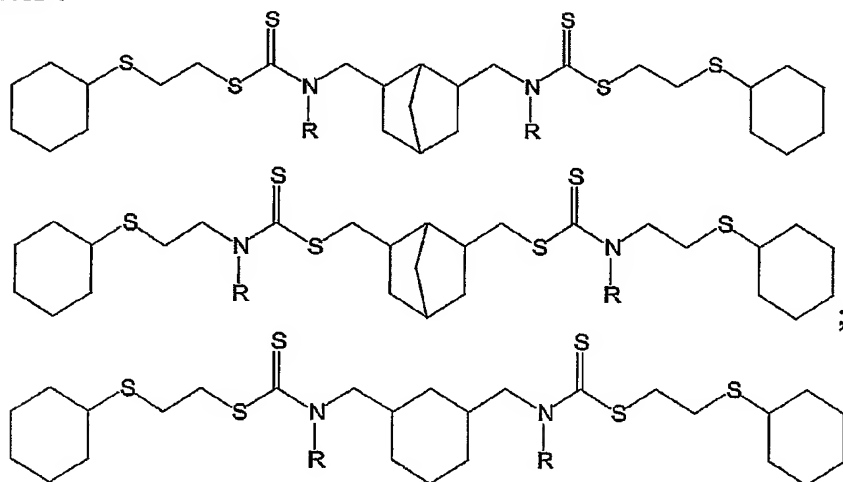
où z est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2.

25

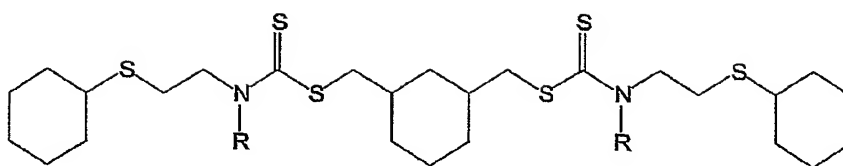
14. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les additifs antiplastifiants sont choisis parmi le sulfure de dioctyle, le sulfure de benzyle et phényle, le sulfure de dibenzyle, la 4-(p-

tolylthio)benzophénone, le bis(phénylthio)méthane, le S-
 phénylthiopropionate, le phénylthiométhyltriméthylsilane, la 1-cyclohexyl-
 3-(2-morpholinoéthyl)-2-thiourée, le cyclohexylpropylcyclohexyl-uréthane,
 le phénylpropylcyclohexyl-(octane diuréthane), le cyclohexylpropyl-
 5 cyclohexylpropylxylène diuréthane, le cyclohexyléthyl-
 cyclohexyléthylxylène diuréthane, le phénylpropyl-phénylméthane, le
 propoxyéthyl-propoxyéthylxylène diuréthane, le norbornaneméthyl-
 norbornaneméthylxylène diuréthane, le phénylpropyl-
 phénylpropylxylène diuréthane, le cyclohexyl-cyclohexyl (thiodiéthane
 10 di-S-thiouréthane), le phényl-phényl (thiodiéthane di-S-thiouréthane), le
 cyclohexyl-cyclohexyl (dithiaoctane diuréthane), le cyclohexylpropyl-
 cyclohexylpropyl diméthyl norbornane diuréthane, le cyclohexyléthyl-
 cyclohexyléthyl diméthyl norbornane diuréthane, le propoxyéthyl-
 propoxyéthyl diméthyl norbornane diuréthane, le norbornaneméthyl-
 15 norbornaneméthyl diméthyl norbornane diuréthane, le phénylpropyl-
 phénylpropyl diméthyl norbornane diuréthane, le cyclohexyl-cyclohexyl
 (thiodiéthane diuréthane), le phényl-phényl (thiodiéthane diuréthane).

15. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que les
 additifs antiplastifiants sont choisis parmi les composés de formules
 20 suivantes :



ou



où R représente H, un groupe alkyle, en particulier, un groupe méthyle, éthyle, n-propyle ou n-butyle, ou un groupe aryle, en particulier un groupe phényle.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif antiplastifiant est présent à raison de 5 à 25%, de préférence 5 à 15%, en masse par rapport à la massa totale de la matrice polythiouréthane.

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice polythiouréthane est obtenue par polyaddition d'au moins un polyisocyanate, de préférence un diisocyanate et au moins un polythiol, de préférence un tri ou tétrathiol.

18. Matériau selon la revendication 17, caractérisé en ce que le polyisocyanate est choisi parmi les polyisocyanates aromatiques, les polyisocyanates aliphatiques, les polyisocyanates cycloaliphatiques et leurs mélanges.

19. Matériau selon la revendication 18, caractérisé en ce que le polyisocyanate est choisi parmi le phénylène diisocyanate, l'éthylphénylène diisocyanate, l'isopropylphénylène diisocyanate, le diméthylphénylène diisocyanate, le diéthylphénylène diisocyanate, le diisopropylphénylène diisocyanate, le triméthylbenzyl triisocyanate, le xylylène diisocyanate (XDI), le benzyl triisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate et l'isophorone diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le bis(isocyanate)méthyle cyclohexane, le dicyclohexyle méthane diisocyanate, le diméthyl norbornyle diisocyanate (NDI) et le norbornyle méthyle diisocyanate, et leurs mélanges.

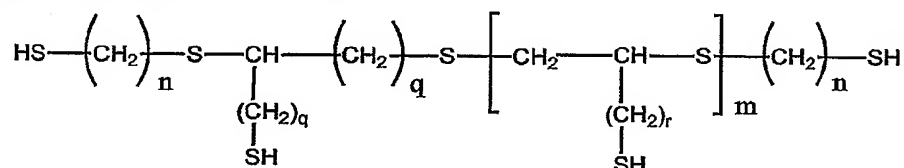
20. Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que le polyisocyanate est choisi parmi : le xylylènediisocyanate, le diméthyl norbornyle diisocyanate et leurs mélanges.

21. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polythiol répond à la formule :



où R' est un groupe organique de valence égale à n' ; et n' est un entier de 2 à 6, de préférence de 3 à 4.

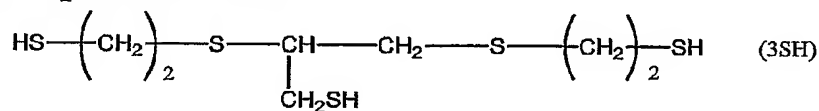
22. Matériau selon la revendication 21, caractérisé en ce que le polythiol répond à la formule :



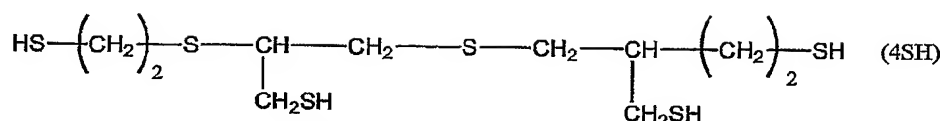
où n est un entier de 1 à 4, de préférence égal à 2, p, q et r sont des entiers de 1 à 4, de préférence égaux à 1, et m est un entier égal à 1 ou 2.

23. Matériau selon la revendication 22, caractérisé en ce que le polythiol est choisi parmi le pentaérythritol tétrakis mercaptopropionate, le 1-(1'-mercaptoéthylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(2'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(3'-mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(4'-mercaptobutylethio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(5'-mercaptopentylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1-(6'-mercaptohexylthio)-2,3-dimercaptopropane, le 1,2-bis(4'-mercaptobutylthio)-3-mercaptopropane, le 1,2-bis(6'-mercaptohexyl)-3-mercaptopropane, le 1,2,3-tris(mercaptométhylthio)propane, le 1,2,3-tris(3'-mercaptopropylthio)propane, le 1,2,3-tris(2'-mercaptoéthylthio)propane, le 1,2,3-tris(4'-mercaptobutylthio)propane, le 1,2,3-tris(6'-mercaptohexylthio)propane, le 1,6-hexanethiol-1,2,3-propanetritiol et le 1,2-bis(2'-mercaptoéthylthio)-3-mercaptopropane.

24. Matériau selon la revendication 23, caractérisé en ce que le polythiol répond à la formule :



ou



25. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 17, caractérisé en ce que la matrice de polythiouréthane est obtenue par réaction de polyaddition d'un prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO et d'un prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH.

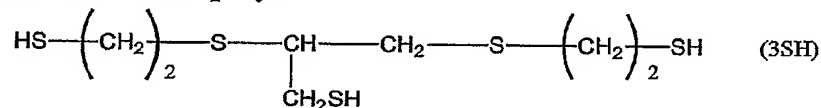
26. Matériau selon la revendication 22, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO a une masse molaire moyenne en nombre de 1000 à 2000, de préférence de 1300 à 1700.

27. Matériau selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO a un rapport NCO/SH de 4 :1 à 30 :1, de préférence de 6 :1 ou plus, et mieux de l'ordre de 8 :1.

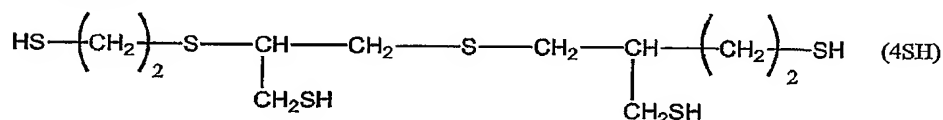
28. Matériau selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH a une masse molaire moyenne en nombre de 200 à 300.

29. Matériau selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH a un rapport SH/NCO de 4 :1 à 30 :1, de préférence 6 :1 ou plus et mieux de 8 :1.

30. Matériau selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, caractérisé en ce que le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux NCO et/ou le prépolymère polythiouréthane à groupes terminaux SH résulte de la polyaddition de xylène diisocyanate et/ou de diméthyl norbornyle diisocyanate et de polythiol de formule :



et/ou



31. Matériau thermodur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une séparation de phases, préférentiellement une nanoséparation de phases.

32. Matériau thermodur selon l'une quelconque des revendications
5 précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un taux de restitution d'énergie G_{IC} d'au moins $0,15 \text{ kJ.m}^{-2}$, mieux d'au moins $0,20 \text{ kJ.m}^{-2}$.

33. Lentille ophtalmique comprenant un matériau plastique thermodur, optiquement transparent, comprenant une matrice polymère tridimensionnelle dont le module de perte (E'') présente une transition
10 vitreuse secondaire (β), et au moins un additif antiplastifiant.

34. Lentille ophtalmique selon la revendication 33, caractérisée en ce que le matériau thermodur présente une nanoséparation de phase.

35. Lentille ophtalmique selon la revendication 33 ou 34, caractérisée en ce que la matrice est choisie parmi une matrice de
15 polyuréthane ou une matrice obtenue par polymérisation d'une composition comprenant au moins un polyépisulfure.

36. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, caractérisée en ce que l'additif antiplastifiant a un paramètre de solubilité δ_a satisfaisant la relation :

20

$$\delta_{mo} - \delta_a < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$

où δ_{mo} est le paramètre de solubilité des monomères polyisocyanates et polythiols utilisés pour former la matrice
25 polythiouréthane.

37. Lentille ophtalmique selon la l'une quelconque des revendications 33 à 36, caractérisée en ce que le paramètre de solubilité δ_a de l'additif antiplastifiant satisfait la relation :

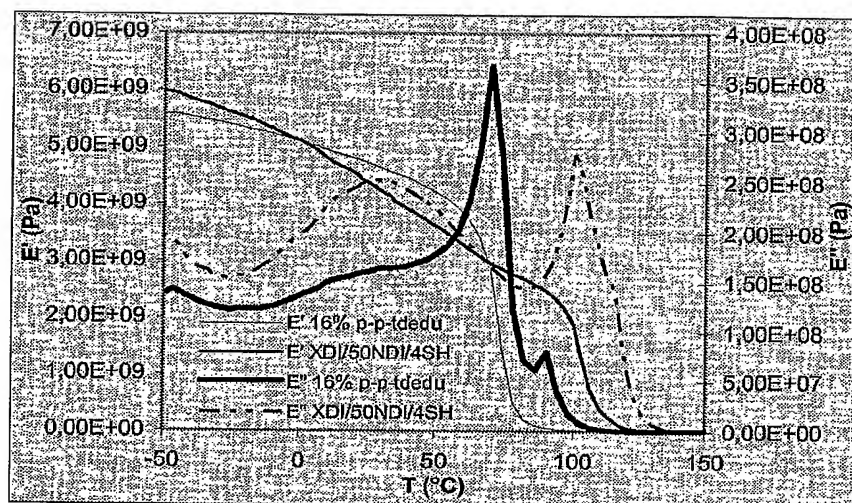
30

$$\delta_{ma} - \delta_a > 4 \text{ MPa}^{1/2}$$

où δ_{ma} est le paramètre de solubilité de la matrice.

38. Lentille ophtalmique selon la revendication 33, caractérisée en ce que le matériau thermodur est tel que défini à l'une quelconque des
35 revendications 1 à 32.

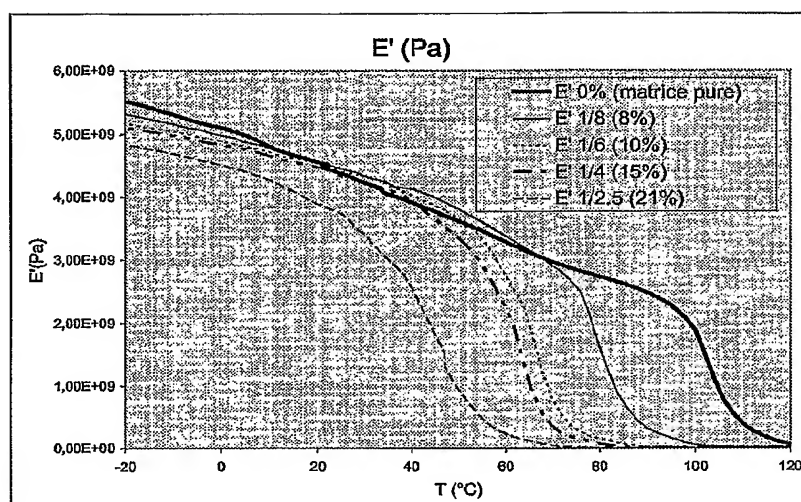
1/6



VISUALISATION DE L'ANTIPLASTIFICATION SUR LE SPECTRE DMA

FIGURE 1

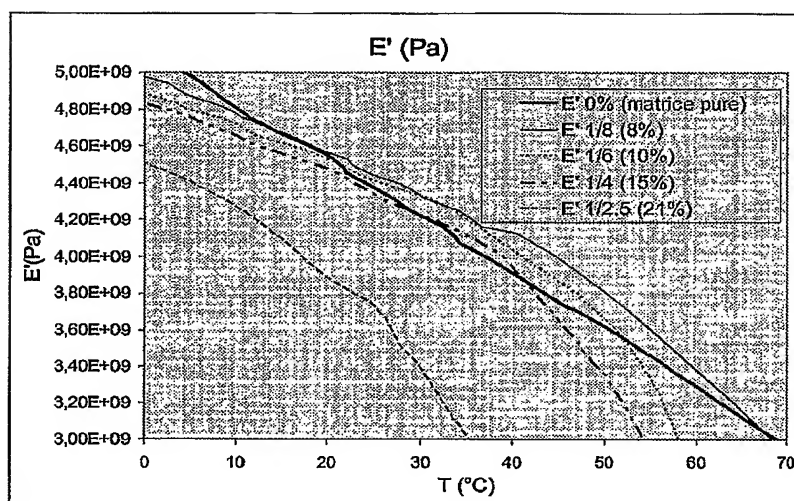
2/6



EVOLUTION DE E' EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES SYSTEMES CONTENANT L'ADDITIF pp-ch-u

FIGURE 2

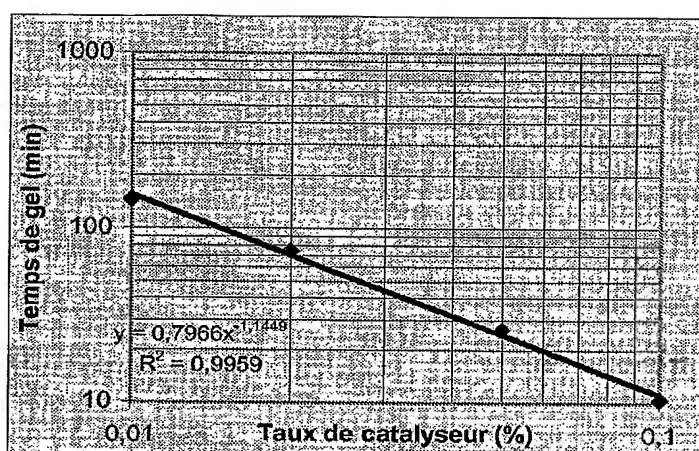
3/6



EVOLUTION DE E' EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES
SYSTEMES CONTENANT L'ADDITIF pp-ch-u,
DETAIL DE LA COURBE

FIGURE 3

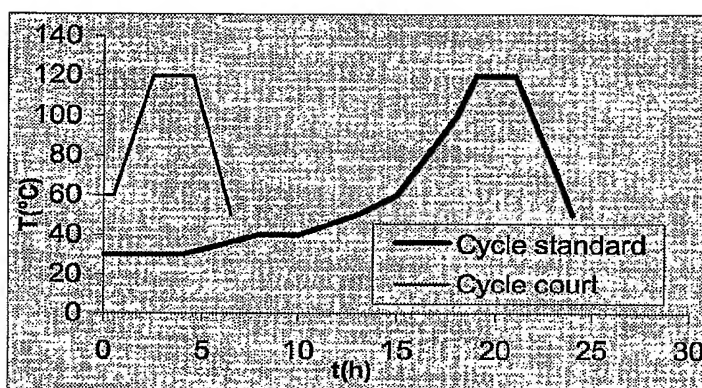
4/6



TEMPS DE GEL DU POLYMERE XDI/00NDI/3SH à 60°C,
EN FONCTION DU TAUX DE CATALYSEUR

FIGURE 4

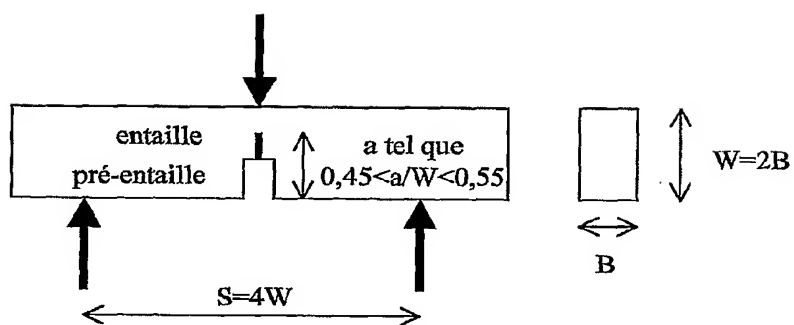
5/6



CYCLES THERMIQUES, STANDARD ET COURT
(départ 60°C)

FIGURE 5

6/6



GEOMETRIE D'UN ECHANTILLON DE FLEXION 3 POINTS

FIGURE 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 686 250 A (QURESHI ET AL) 11 August 1987 (1987-08-11) claims 1,15 column 7, line 64 - column 8, line 2 column 8, line 66 - column 9, line 10	1,2
Y	US 5 512 376 A (BRADY ET AL) 30 April 1996 (1996-04-30) cited in the application claim 1 ----- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2005

Date of mailing of the international search report

16/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050470

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	W. J. JACKSON AND J. R. CALDWELL: "Antiplasticization III Characteriscis and Properties of antiplasticizable polymers" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 11, 1967, pages 227-244, XP002319863 cited in the application abstract page 239 - page 240	1
A	US 2003/144452 A1 (JALLOULI AREF BEN AHMED ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) claims 1-21	1
A	US 3 386 935 A (CALDWELL JOHN R ET AL) 4 June 1968 (1968-06-04) claims 1-3 column 1, line 39 - column 2, line 19 column 6, line 5 - column 7, line 58	1
A	EP 0 329 388 B (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23 August 1989 (1989-08-23) claims 1-6	1
A	US 5 962 561 A (NEUZIL JR RICHARD WILLIAM ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) claims 1-12	1
A	US 4 575 385 A (HENIS JAY M S ET AL) 11 March 1986 (1986-03-11) claims 1-5 column 9, line 38 - column 10, line 32 column 6, line 41	1
A	US 4 824 888 A (PODOLA TORE ET AL) 25 April 1989 (1989-04-25) claims 1,4	1
A	US 3 431 230 A (WINSTON J. JACKSON JR ET AL) 4 March 1969 (1969-03-04) claim 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050470

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4686250	A	11-08-1987	CA 1281835 C EP 0228277 A2 JP 1734903 C JP 4022929 B JP 62164715 A	19-03-1991 08-07-1987 17-02-1993 20-04-1992 21-07-1987
US 5512376	A	30-04-1996	NONE	
US 2003144452	A1	31-07-2003	WO 03042270 A1 EP 1456264 A1	22-05-2003 15-09-2004
US 3386935	A	04-06-1968	US 3254047 A	31-05-1966
EP 0329388	B	23-08-1989	AU 2998489 A BR 8900712 A CA 1320806 C CN 1036269 A ,C DE 68919095 D1 DE 68919095 T2 EP 0329388 A2 JP 1302202 A JP 2725707 B2 US 5594088 A US 5753730 A	17-08-1989 17-10-1989 03-08-1993 11-10-1989 08-12-1994 01-06-1995 23-08-1989 06-12-1989 11-03-1998 14-01-1997 19-05-1998
US 5962561	A	05-10-1999	WO 9803582 A1 EP 0912632 A1 JP 2001505232 T	29-01-1998 06-05-1999 17-04-2001
US 4575385	A	11-03-1986	NONE	
US 4824888	A	25-04-1989	DE 3714768 A1 AT 80645 T DE 3874593 D1 EP 0289901 A2 ES 2052633 T3 JP 2832004 B2 JP 63286454 A	24-11-1988 15-10-1992 22-10-1992 09-11-1988 16-07-1994 02-12-1998 24-11-1988
US 3431230	A	04-03-1969	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/050470

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K5/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 686 250 A (QURESHI ET AL) 11 août 1987 (1987-08-11) revendications 1,15 colonne 7, ligne 64 - colonne 8, ligne 2 colonne 8, ligne 66 - colonne 9, ligne 10	1,2
Y	US 5 512 376 A (BRADY ET AL) 30 avril 1996 (1996-04-30) cité dans la demande revendication 1	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stabel, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/050470

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	W. J. JACKSON AND J. R. CALDWELL: "Antiplasticization III Characteriscis and Properties of antiplasticizable polymers" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 11, 1967, pages 227-244, XP002319863 cité dans la demande abrégé page 239 - page 240	1
A	US 2003/144452 A1 (JALLOULI AREF BEN AHMED ET AL) 31 juillet 2003 (2003-07-31) revendications 1-21	1
A	US 3 386 935 A (CALDWELL JOHN R ET AL) 4 juin 1968 (1968-06-04) revendications 1-3 colonne 1, ligne 39 - colonne 2, ligne 19 colonne 6, ligne 5 - colonne 7, ligne 58	1
A	EP 0 329 388 B (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23 août 1989 (1989-08-23) revendications 1-6	1
A	US 5 962 561 A (NEUZIL JR RICHARD WILLIAM ET AL) 5 octobre 1999 (1999-10-05) revendications 1-12	1
A	US 4 575 385 A (HENIS JAY M S ET AL) 11 mars 1986 (1986-03-11) revendications 1-5 colonne 9, ligne 38 - colonne 10, ligne 32 colonne 6, ligne 41	1
A	US 4 824 888 A (PODOLA TORE ET AL) 25 avril 1989 (1989-04-25) revendications 1,4	1
A	US 3 431 230 A (WINSTON J. JACKSON JR ET AL) 4 mars 1969 (1969-03-04) revendication 1	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/050470

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4686250	A	11-08-1987	CA 1281835 C EP 0228277 A2 JP 1734903 C JP 4022929 B JP 62164715 A	19-03-1991 08-07-1987 17-02-1993 20-04-1992 21-07-1987
US 5512376	A	30-04-1996	AUCUN	
US 2003144452	A1	31-07-2003	WO 03042270 A1 EP 1456264 A1	22-05-2003 15-09-2004
US 3386935	A	04-06-1968	US 3254047 A	31-05-1966
EP 0329388	B	23-08-1989	AU 2998489 A BR 8900712 A CA 1320806 C CN 1036269 A ,C DE 68919095 D1 DE 68919095 T2 EP 0329388 A2 JP 1302202 A JP 2725707 B2 US 5594088 A US 5753730 A	17-08-1989 17-10-1989 03-08-1993 11-10-1989 08-12-1994 01-06-1995 23-08-1989 06-12-1989 11-03-1998 14-01-1997 19-05-1998
US 5962561	A	05-10-1999	WO 9803582 A1 EP 0912632 A1 JP 2001505232 T	29-01-1998 06-05-1999 17-04-2001
US 4575385	A	11-03-1986	AUCUN	
US 4824888	A	25-04-1989	DE 3714768 A1 AT 80645 T DE 3874593 D1 EP 0289901 A2 ES 2052633 T3 JP 2832004 B2 JP 63286454 A	24-11-1988 15-10-1992 22-10-1992 09-11-1988 16-07-1994 02-12-1998 24-11-1988
US 3431230	A	04-03-1969	AUCUN	